

PUB-NO: DE003117514A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 3117514 A1

TITLE: Aromatic polyethers containing olefinic terminal groups

PUBN-DATE: December 2, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BRANDSTETTER, FRANZ DIPL CHEM D	DE
HAMBRECHT, JUERGEN DIPL CHEM DR	DE
NAARMANN, HERBERT DIPL CHEM DR	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BASF AG	DE

APPL-NO: DE03117514

APPL-DATE: May 2, 1981

PRIORITY-DATA: DE03117514A (May 2, 1981)

INT-CL (IPC): C08G065/48, C08F212/08 , C08L071/04

EUR-CL (EPC): C08G065/48 ; C08F290/06

US-CL-CURRENT: 525/392, 526/313

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> Polyphenylene ethers containing olefinic, polymerisable terminal groups, and the use of such polyphenylene ethers for the preparation of copolymers with other compounds containing polymerisable double bonds.

⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 17 514 A 1**

⑥ Int. Cl. 3:

C08 G 65/48

C 08 F 212/08

C 08 L 71/04

⑲ Aktenzeichen:

P 31 17 514.7

⑳ Anmeldetag:

2. 5. 81

㉑ Offenlegungstag:

2. 12. 82

⑦① Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:

Brandstetter, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt, DE;
Hambrecht, Juergen, Dipl.-Chem. Dr., 6903
Neckargemünd-Dilsberg, DE; Naarmann, Herbert,
Dipl.-Chem. Dr., 6719 Wattenheim, DE

Beim Erfinder

⑤④ **Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen**

Polyphenylenether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen sowie Verwendung solcher Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen.

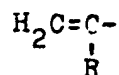
(31 17 514)

DE 31 17 514 A 1

DE 31 17 514 A 1

Patentansprüche

1. Polyphenylenether, dadurch gekennzeichnet, daß
sie olefinische Endgruppen der allgemeinen
Formel enthalten



wobei R Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkyl-
rest sein kann.

2. Verwendung der olefinische Endgruppen enthaltenden
Polyphenylenether zur Herstellung von Copolymeri-
saten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen
enthaltenden Verbindungen.

"Aromatische Polyether mit olefinischen Endgruppen"

Die Erfindung betrifft aromatische Polyether mit olefinischen polymerisierbaren Endgruppen.

5

Aromatische Polyether mit olefinischen Gruppen sind beispielsweise in der DE-OS 29 17 819 (US-PS 4 207 406) beschrieben. Hierbei handelt es sich z.B. um Copolymerisate von 2,6-Dimethylphenol und 2-Allyl-6-methylphenol. Versucht man derartige Copolymerisate mit anderen copolymerisierbaren Monomeren zu polymerisieren, so können leicht vernetzte unlösliche Produkte entstehen, deren weitere Verarbeitung schwierig ist.

10

15

Außerdem sind acylgekoppelte Polymere von chinongekoppelten Polyphenylenoxiden bekannt, die unter anderem als Acylkomponente die Maleinsäure enthalten können (DE-OS 28 22 859, US-PS 4 156 772). Diese mit Maleinsäure gekoppelten Polyphenylenoxide sind aber z.B. nicht geeignet, mit anderen Doppelbindungen enthaltenden Monomeren zu copolymerisieren, so daß sie als Copolymerisationskomponenten nicht in Frage kommen.

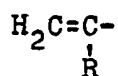
20

25

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aromatische Polyether mit olefinischen, polymerisierbaren Endgruppen zu schaffen.

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch aromatische Polyether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten



35

wobei Wasserstoff oder ein aliphatischer Alkylrest sein kann.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyphenylenether des Patentanspruches 1.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der olefinische Endgruppen enthaltenden Polyphenylenether nach Anspruch 1 zur Herstellung von Copolymerisaten mit anderen polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Verbindungen.

10 Unter aromatischen Polyethern werden Polyphenylenoxide verstanden, bei denen der Ethersauerstoff der einen Einheit an den aromatischen Ring der benachbarten Einheit gebunden ist. Bevorzugt handelt es sich bei den Polyethern um Verbindungen auf der Basis von in ortho-Position disubstituierten Polyphenylenoxiden. Dabei sollen
15 mindestens 20 Einheiten miteinander verknüpft sein. Die Polyether können in ortho-Stellung zum Sauerstoff Wasserstoff, Halogen, Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Phenylreste und Kohlenwasserstoff-oxi-Reste tragen. So kommen in Frage: Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether,
20 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)-ether, Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylen)ether. Derartige Polyether haben freie phenolische Hydroxylendgruppen.

25 Die aromatischen Polyether werden u.a. durch Selbstkondensation der entsprechend einwertigen Phenole durch Einwirken von Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysatorsystems, wie es beispielsweise in den
30 US-PSen 3 219 625, 3 306 874, 3 306 875, 3 956 442, 3 965 069, 3 972 851 beschrieben ist, hergestellt.

35

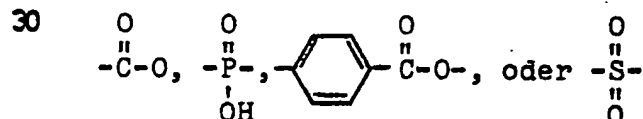
Bei den olefinischen polymerisierbaren Endgruppen handelt es sich um eine vinylische bzw. allylische Gruppierung. Bevorzugt sind vinylische Endgruppen.

5 Die Herstellung der aromatischen Polyether mit olefinischer Endgruppe erfolgt u.a. durch die Umsetzung der freien phenolischen Hydroxylendgruppe mit einer Verbindung, die eine vinylische Endgruppe und eine mit der Hydroxylendgruppe des aromatischen Polyethers reagierende, zu einer Verknüpfung von Polyether und vinylischer Endgruppe tragenden Verbindung enthält. Beispielsweise kommen in Betracht eine olefinische Doppelbindung enthaltende Säurehalogenide, -anhydride bzw. -ester, Epoxide und Isocyanate. In Frage kommen beispielsweise: Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid, Methacrylsäureanhydrid, p-Vinyl-benzoylchlorid, Vinylphosphonsäuredichlorid, Vinylsulfonsäurechlorid, Vinylisocyanat, Vinylchloriden. Bevorzugt ist dabei Methylacrylsäurechlorid Vinylphosphonsäuredichlorid und Vinylphosphonsäurechlorid.

20 Bevorzugt sind Polyphenylenether, die eine olefinische Endgruppe der allgemeinen Formel enthalten



worin R die oben angegebene Bedeutung hat und A folgende Gruppierung



sein kann.

35

Die Umsetzung des aromatischen Polyethers mit diesen Verbindungen erfolgt bevorzugt in organischen Lösungsmitteln wie es beispielsweise in der Schrift "The chemistry of the hydroxyl group Part 1 S. 453 bis 503 (1971) Interscience Publishers Landon - New York - Sydney - Toronto - von S. Patai beschrieben ist. Die Reaktion kann dabei in Gegenwart von Katalysatoren wie tert. Amine oder sogenannten "Phasentransferkatalysatoren" wie quartären Ammonium-, Phosphonium-, Arsenium- und tertiären Sulfonium-Verbindungen erfolgen.

Die erfindungsgemäßen aromatischen Polyether können z.B. als Komponente für Mischungen mit anderen Polymeren wie Polystyrol, ABS verwendet werden. Insbesondere können die Polyether mit anderen doppelbindungshaltigen polymerisierbaren Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, Acrylnitril, Methacrylsäuremethylester, Alkylester der Acrylsäure, Butadien, Isopren copolymerisiert werden. Es können aber auch Terpolymerisate hergestellt werden, die aus den aromatischen Polyethern mit olefinischer Doppelbindung und zwei weiteren doppelbindungshaltigen Verbindungen, wie beispielsweise Styrol/Acrylnitril, Styrol/Maleinsäuranhydrid, Styrol/Butadien, Acrylnitril/Butadien aufgebaut sind. Solche Copolymerisate eignen sich z.B. als thermoplastische Kunststoffe oder in Kombination mit phosphonhaltigen Verbindungen zur Flammfestausrüstung von thermoplastischen Kunststoffen.

Die Erfindung wird anhand nachfolgender Beispiele erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Anteile beziehen sich, wenn es nicht anders angegeben auf das Gewicht.

Beispiel 1

5

Beispiel 2

25

triert ab, wäscht mit Methanol und trocknet im Vakuum bei 1 Torr und 50°C. Das Produkt enthält 0,015 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

5 Beispiel 3

Die Reaktion wird analog Beispiel 2 durchgeführt nur, daß anstelle von Methacrylsäurechlorid, 6,3 g Vinylsulfonsäurechlorid verwendet werden. Das Produkt enthält 0,3 Gew.% S und 0,0094 Doppelbindungen/100 g Polymerisat.

Beispiele 4-9

Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen der erfindungsgemäßen Polyether aus den Beispielen 1 bis 3 werden in den in Tab. 1 angegebenen Mengen der Comonomeren und Obis 20 Gewichtsteilen Ethylbenzol gelöst und bei 140°C, 12 h in einer unter Stickstoff abgeschmolzenen Hochdruckglasampulle (Bombenrohr) polymerisiert. Das erhaltene Polymerisat wird bei 50°C unter Vakuum vom Lösungsmittel und den Restmonomeren befreit. Die Zusammensetzung wird IR-spektroskopisch (Styrol) und mit Hilfe der Elementenanalyse (Acrylnitril bestimmt. Die Grenzviskosität wurde bei 30°C in Chloroform gemessen.

Die charakteristischen Daten der Copolymeren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel	Monomerenzusammensetzung		Copolymerzusammen-		Grenzviskosität
	Polyether (Gew.%)	Comonomere Ethylbenzol (Gew.%)	setzung (Gew.%)	Styrol Acrylnitril	
4	Beispiel 1 (8)	Styrol (54) Acrylnitril (18)	(20)	68	0,53
5	Beispiel 1 (24)	Styrol (42) Acrylnitril (14)	(20)	54	0,56
6	Beispiel 1 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	38	0,58
7	Beispiel 2 (40)	Styrol (30) Acrylnitril (10)	(20)	37	0,38
8	Beispiel 3 (40)	Styrol (60)	(0)	58	0,39